

PCT/JP2004/018920

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

17.01.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2004年 1月22日

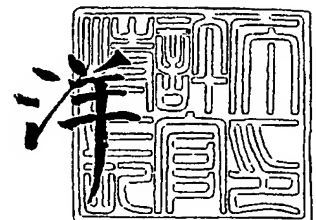
出 願 番 号
Application Number: 特願2004-014693
[ST. 10/C]: [JP2004-014693]

出 願 人
Applicant(s): 株式会社神戸製鋼所

2005年 2月24日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2005-2014200

【書類名】 特許願
【整理番号】 32641
【提出日】 平成16年 1月22日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C12C 7/06
【発明者】
 【住所又は居所】 神戸市西区高塚台 1 丁目 5 番 5 号 株式会社神戸製鋼所 神戸総合技術研究所内
 【氏名】 坂本 浩一
【発明者】
 【住所又は居所】 神戸市西区高塚台 1 丁目 5 番 5 号 株式会社神戸製鋼所 神戸総合技術研究所内
 【氏名】 杉村 朋子
【発明者】
 【住所又は居所】 神戸市灘区灘浜東町 2 番地 株式会社神戸製鋼所 神戸製鉄所内
 【氏名】 吉田 敦彦
【発明者】
 【住所又は居所】 神戸市灘区灘浜東町 2 番地 株式会社神戸製鋼所 神戸製鉄所内
 【氏名】 福▲崎▼ 良雄
【発明者】
 【住所又は居所】 神戸市灘区灘浜東町 2 番地 株式会社神戸製鋼所 神戸製鉄所内
 【氏名】 須田 澄恵
【特許出願人】
 【識別番号】 000001199
 【氏名又は名称】 株式会社神戸製鋼所
【代理人】
 【識別番号】 100067828
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 小谷 悦司
【選任した代理人】
 【識別番号】 100075409
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 植木 久一
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2003-173276
 【出願日】 平成15年 6月18日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 012472
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0216719

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

鋼中に存在する酸化物系介在物が、 CaO : 15~55% (質量%を意味する、以下同じ)、 SiO_2 : 20~70%、 Al_2O_3 : 35%以下、 MgO : 20%以下であり、且つ、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O の1種以上: 0.5~20%を含有することを特徴とする疲労強度および冷間加工性に優れた高纯净度鋼。

【請求項 2】

前記酸化物系介在物は $\text{Li}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ (質量比) が 0.01~0.5 となるものである請求項 1 に記載の高纯净度鋼。

【請求項 3】

前記酸化物系介在物中の SiO_2 含量が 30%以上 45%未満である請求項 1 又は 2 に記載の高纯净度鋼。

【請求項 4】

前記鋼が、 C : 1.2%以下、 Si : 0.1~4%、 Mn : 0.1~2.0%、 Al : 0.005%以下を満たすものである請求項 1~3 のいずれかに記載の高纯净度鋼。

【請求項 5】

他の元素として、 Cr 、 Ni 、 V 、 Nb 、 Mo 、 W 、 Cu 、 Ti よりなる群から選択される 1 種以上の元素を含むものである請求項 4 に記載の高纯净度鋼。

【書類名】明細書

【発明の名称】疲労強度および冷間加工性に優れた高纯净度鋼

【技術分野】

【0001】

本発明は、冷間加工性と疲労特性に優れた高纯净度鋼に関し、特に高張力鋼線や極細鋼線、高強度弁ばね等としたときに優れた性能を発揮する高纯净度鋼に関するものである。

【背景技術】

【0002】

冷間加工によって直径0.1～0.5mm程度に伸線加工される鋼線や高い疲労特性が要求されるばね用鋼では、鋼材に含まれる硬質の非金属介在物は伸線性や疲労特性に顕著な悪影響を及ぼすので、可能な限り少なく抑えることが望ましい。こうした観点から上記の様な用途には、硬質の非金属介在物を極力低減した高纯净度鋼が用いられている。

【0003】

他方、近年、排ガス低減や燃費向上を目的とする自動車の軽量化や高出力化の要望が高まってくるにつれて、エンジンやサスペンション等に用いられる弁ばねや懸架ばねは、ますます高応力設計が志向されている。そのため、ばね用鋼は更に高強度化・細径化していく傾向にあり、負荷応力はますます増大し、耐疲労特性や耐へたり性においても一段と優れたばね用鋼が求められている。特に、弁ばね用鋼にはより高い疲労特性が要求されている。

【0004】

他方、タイヤコードに代表される極細鋼線についても、タイヤの軽量化を目的に更なる高強度化が求められており、最近では4000MPa級の強度を有するスチールコードも要求されている。それに伴って、冷間加工時に断線が発生し易くなるため、冷間加工性の向上も必要になってくる。

【0005】

一般に、これらの用途に用いられる鋼では、高強度化するにつれて非金属介在物に起因する断線や疲労折損が起こり易くなることから、その主原因となる硬質の非金属介在物量を極力低減すると共に、そのサイズを小形化する方向で多くの改良研究が進められている。例えば非特許文献1には、タイヤコード用鋼材に含まれる Al_2O_3 や SiO_2 等の非延性介在物量を可及的に低減することが有効であること、また弁ばね鋼では、介在物を融点が1400～1500℃程度以下の $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 系低融点組成に制御すれば、疲労破壊の起点になり難いことが明らかにされている。

【0006】

また特許文献1, 2には、非金属介在物を冷間加工時に延伸または破壊され易くし、実質的に破断の原因とならない軟質なものにするための非金属介在物組成が開示されている。

【非特許文献1】(社)日本鉄鋼協会編「第126・127回西山記念技術講座」、社団法人日本鉄鋼協会出版、昭和63年11月14日、第145～167頁

【特許文献1】特公平6-74484号公報

【特許文献2】特公平6-74485号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかし、前述した如く近年の弁ばねや懸架ばね、あるいは高性能タイヤコードに代表される極細鋼線などの分野では、従来の延長線上の改善手法で需要者の要望を満足させることはもはや困難となっており、従来手法を凌駕する性能向上対策を確立する必要に迫られている。

【0008】

本発明はこうした状況に着目してなされたものであって、その目的は、鋼中に含まれて疲労特性などに顕著な影響を及ぼす酸化物系介在物に注目し、熱延工程での延伸性を高め

、介在物としてのサイズを可及的に小形化することにより、冷間加工性や疲労特性において従来材を凌駕する性能を発揮する高纯净度鋼を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記課題を達成することのできた本発明に係る疲労強度および冷間加工性に優れた高纯净度鋼とは、鋼中に存在する酸化物系介在物が、 CaO ：15～55%（質量%の意。以下、同じ）、 SiO_2 ：20～70%、 MgO ：20%以下、 Al_2O_3 ：35%以下であり、且つ、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O の1種以上：0.5～20%を含有するところに特徴を有している。前記酸化物系介在物は $\text{Li}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ （質量比）が0.01～0.5程度であることが推奨される。上記酸化物系介在物中に含まれる SiO_2 のより好ましい含有率は30%以上、45%未満、更に好ましくは40%以下である。

【0010】

また本発明は、上記の如く鋼内に存在する酸化物系介在物の成分組成を特定することによって、追って詳述する如く該介在物を軟質で高延性のものとし、熱延工程で分断して微細化させることにより、疲労破壊や伸線加工時に生じる折損の起点とならない様にしたところに最大の特徴を有するもので、鋼材自体の基本組成は特に制限されないが、弁ばねや懸架ばね、スチールコードなどの用途に適用して所望の強度特性を発揮させる上では、 C ：1.2%以下、 Si ：0.1～4%、 Mn ：0.1～2.0%、 Al ：0.005%以下を満たす鋼材が好ましい。該鋼材中には他の元素として、 Cr 、 Ni 、 V 、 Nb 、 Mo 、 W 、 Cu 、 Ti よりなる群から選択される1種以上の元素を含むものであってもよく、残部は Fe および不可避不純物であってもよい。

【発明の効果】

【0011】

酸化物系介在物を上記のようなものにするると、該酸化物系介在物を熱延工程でよく延伸し分断され易い軟質で低融点組成に制御することができ、酸化物系介在物を十分に微細・小形化することができる。そのため、疲労破壊や断線の起点となる粗大な硬質介在物を可及的に低減することにより、疲労特性や冷間加工性に優れた高纯净度鋼を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

各種の鋼中に酸化物系介在物として存在する SiO_2 や Al_2O_3 、 CaO 、 MgO などの個々の酸化物や複合酸化物が、疲労破壊や伸線加工時の折損を誘発する大きな原因になることは普く知られており、これら酸化物系介在物の成分組成を変えることで疲労特性などを改善する技術も、前掲の特許文献などを含めて多数提案されている。しかし、前述した如き従来の改質技術の延長線上の改善手法では、近年の需要者の要望を満足できなくなっていることも事実である。そこで本発明者らは、鋼中に不可避免的に混入してくる酸化物系介在物組成の範疇で改質を試みるのではなく、鋼中に第三成分を積極添加することで上記酸化物系介在物を改質すべく、様々の添加材について研究を重ねた。

【0013】

その結果、鋼中に殆ど不可避免的といえるほどに存在する SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO を有効に活用すると共に、これらに適量の Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O の1種以上を積極的に含有させると、鋼中に生成する酸化物系介在物が従来の酸化物系介在物を凌駕する高延性のものになること、そして生成する高延性の酸化物系介在物は熱延工程で容易に引き伸ばされて微細に分断され、熱延鋼材としては酸化物系介在物が微細かつ均一に分散したものとなり、疲労特性や伸線加工性が飛躍的に改善されることを見出し、上記本発明に想到したものである。

【0014】

以下、本発明において酸化物系介在物を構成する各酸化物の含有率を定めた理由などを主体にして、詳細に説明していく。

【0015】

CaO ：15～55%

CaOは、酸化物系介在物を鋼材の熱延工程で微細化し易い軟質のものにするうえで必須の成分であり、CaO含量が不足すると高SiO₂系やSiO₂・Al₂O₃系の硬質介在物となって熱延工程で微細化し難く、疲労特性や伸線加工性を劣化させる大きな原因になる。従って、CaOは少なくとも15%以上含有させねばならず、好ましくは20%以上、より好ましくは25%以上含有させることが望ましい。しかし、酸化物系介在物中のCaO含量が多くなり過ぎると、該介在物の熱間変形能が低下すると共に、硬質の高CaO系介在物が生成して破壊の起点になる恐れが生じてくるので、好ましくは50%以下、より好ましくは45%以下に抑えることが望ましい。

【0016】

SiO₂: 20~70%

SiO₂は、CaOやAl₂O₃等と共に低融点で軟質の酸化物系介在物を生成させる上で必須の成分であり、20%未満では、酸化物系介在物がCaOやAl₂O₃を主体とする大形もしくは硬質の介在物となり、破壊の起点となる。従って20%以上含有させることが必須であり、より好ましくは30%以上含有させることが望ましい。但し、SiO₂含量が多過ぎると、酸化物系介在物がSiO₂を主体とする高融点で且つ硬質の介在物になり、断線や破壊の起点になる可能性が高まる。こうした傾向は、SiO₂含量が70%を超えると極めて顕著に表われてくるので、SiO₂含量は70%以下に抑えることが極めて重要となる。より好ましくは65%以下、更に好ましくは45%未満、特に好ましくは40%以下に抑えるのがよい。

【0017】

Al₂O₃: 35%以下

Al₂O₃は、軟質介在物の形成に必須の成分という訳ではなく、CaOやSiO₂、更には本発明でその含有を必須とするLi₂O、Na₂O、K₂O含量などを含めて、酸化物系介在物の適正な組成制御によっては、実質的にAl₂O₃を含まないものであっても構わない。しかし適量のAl₂O₃を含有させると、酸化物系介在物はより低融点で且つ軟質のものになり易くなるので、好ましくは5%程度以上、より好ましくは10%以上含有させることが望ましい。しかし、酸化物系介在物中のAl₂O₃が多過ぎると、硬質で微細化し難いアルミナ系介在物となり、やはり熱延工程で微細化し難いものになって破壊や折損の起点となるので、多くとも35%以下に抑えるべきであり、好ましくは30%程度以下に抑えるのがよい。

【0018】

MgO: 20%以下

MgOは、MgO・SiO₂系硬質介在物の生成源となって、破壊や折損の原因になり易く、こうした障害はMgO含量が20%を超えると顕著に表われてくる。よって、こうした障害を生じさせなくするには20%以下に抑えることが望ましい。より好ましくは15%以下である。

【0019】

Li₂O, Na₂O, K₂Oの1種以上の総和: 0.5~20%

Li₂O, Na₂O, K₂Oは、本発明で最も特異的で且つ重要な成分であり、生成する複合酸化物系介在物の融点と粘性を低下させるうえで極めて重要な作用を発揮する。そして、酸化物系介在物の低融点化と低粘化を進めて介在物の微細化を増進し、本発明で意図するレベルの疲労特性向上効果を確保するには、Li₂O, Na₂O, K₂Oの1種以上を、合計で少なくとも0.5%以上、より好ましくは1%以上、更に好ましくは2%以上含有させることが望ましい。しかし、Li₂O, Na₂O, K₂Oの1種以上の合計が20%を超えると、酸化物系介在物が低融点化し過ぎて耐火物に耐する溶損性が顕著に高まり、使用されている内張り耐火物の溶出に由来する硬質介在物量が増大し、疲労特性や冷間加工性を却って低下させる。従って、酸化物系介在物中のLi₂O, Na₂O, K₂Oの1種以上の総和は20%以下に抑えねばならず、好ましくは15%以下に抑えるのがよい。

【0020】

Li₂O, Na₂O, K₂Oは、前述した如くどれも生成する複合酸化物系介在物の融点

と粘性を低下させ、最終的に微細化する上で極めて重要な作用を発揮する。しかし、これらは等価ではなく、特に脱酸力の強いLiを酸化物系介在物生成起源として積極添加することにより、酸化物系介在物中に適量の Li_2O 含有させると効果が高められる。本発明者らが別途確認したところによると、 Li_2O はガラス質の酸化物系介在物を結晶化させ易くする作用も有しており、この作用も酸化物系介在物の微細化を促進し、疲労特性の向上に顕著な影響を及ぼしていることが確認された。即ち、前記成分系の酸化物系介在物中に適量の Li_2O を含有させると、当該酸化物系介在物は結晶化し易くなり、ガラス質の酸化物系介在物中に微細な結晶を多数析出させる。その結果、熱延工程で酸化物系介在物に加わる負荷が、ガラス質と結晶質の境界部に集中して該介在物の分断が更に促進され、延いては、熱延後の鋼に含まれる酸化物系介在物は一段と小形化される。 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 単独添加でもその効果は大きい、 Na_2O 、 K_2O の存在下で更に Li_2O が加わると、より一層その効果は向上する。こうしたことも相乗的に好結果をもたらし、疲労特性等の向上に寄与しているものと考えられる。

【0021】

更に加えてLiは強い脱酸力を有しており、鋼中に存在する溶存酸素量の低減にも寄与するので、凝固時に析出する高 SiO_2 系介在物の生成と粗大化を抑制する作用も発揮する。また、溶存するLi、Na、Kの作用によって凝固時に $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 、 $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$ およびそれらの混合体として生成することで、高 SiO_2 系介在物の生成を抑制する作用もある。

【0022】

Liを必須とする場合、酸化物系介在物中の Li_2O と SiO_2 の質量比($\text{Li}_2\text{O}/\text{SiO}_2$)を所定の範囲とすることが推奨される。 Li_2O は複合酸化物の融点と粘性を低下させ、複合酸化物系介在物の微細化を促進する上で重要であり、特にネットワークを形成して粘性を上げてしまう SiO_2 との比で考えることが重要だからである。 Li_2O を SiO_2 に比べて十分に多くすることにより、複合酸化物系介在物の融点及び粘性の低下効果をより一層発揮することができ、介在物の微細化がより促進され、 SiO_2 系の大型介在物を起点とする破壊をより確実に防止できる。なお Li_2O を SiO_2 に比べて多くし過ぎても、却って複合酸化物系介在物の融点及び粘性が低下し、耐火物を溶損し、該耐火物に由来する硬質介在物が増大して疲労特性や冷間加工性が低下する。以上の観点から、Liを必須とする場合、 Li_2O と SiO_2 の質量比($\text{Li}_2\text{O}/\text{SiO}_2$)は、例えば0.01以上程度(好ましくは0.02以上程度、さらに好ましくは0.03以上程度)、0.5以下程度(好ましくは0.4以下程度)とするのが望ましい。

【0023】

なお本発明では、酸化物系介在物中に他の酸化物として MnO が混入してくることもあるが、 MnO は、それ自身、疲労破壊や折損の原因になることは少なく、しかもCa、Al、Liの如き強脱酸性元素の添加により還元され、酸化物系介在物中の含有量としては減少するので、その含有量は特に制限されない。

【0024】

ところで特開2002-167647号公報には、 Si 脱酸鋼を対象とする疲労特性の改善技術が開示されており、この公報には、 Si 脱酸鋼に含まれる酸化物系介在物中の SiO_2 含量を45%以上に規定すると共に、アルカリ金属R($\text{R}=\text{Na}$, K , Li)の酸化物(R_2O)を0.5~10%含有させることを定めている。

【0025】

しかし該公報の段落0013には、「 SiO_2 系介在物に R_2O ($\text{R}:\text{Na}$, K , Li)が含まれている状態は、…… SiO_2 に CaO 、 Al_2O_3 および MgO が含まれている状態に比較して溶鋼との反応性が高くなるため、界面エネルギーが低くなり、その効果により、 R_2O が含まれている SiO_2 系介在物は微細化が可能となる」と明記され、また請求項1には、「45%以上の SiO_2 にアルカリ金属Rの酸化物を0.5~10%含有させること」、更に実施例でも、「約50~80%もの高 SiO_2 系介在物に Na_2O を数%含有させること」が記載されていることから明らかな様に、「高 SiO_2 系介在物にアル

カリ金属Rの酸化物を0.5～10%含有させる」という基本思想である。またこの公報では、 Li_2O 、 K_2O 、 Na_2O はほぼ等価であるとの前提に立って、実験では最も安価で入手の容易な Na_2O を用いた例を挙げているが、これらの中でも特に脱酸力の強い Li_2O についての具体的な作用は全く認識されていない。

【0026】

これに対し本発明では、前掲の如く高 SiO_2 系介在物は断線や破断の主原因になるため極力排除すべきものと考えており、よって酸化物系介在物の基本組成を、 CaO :15～55%、 SiO_2 :20～70%（好ましくは45%未満、更に好ましくは40%以下）、 Al_2O_3 :35%以下、 MgO :20%以下と定めた上で、且つ Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O を適量含有させ、前述した如くこれらの効果を相乗的に発揮させるものである。従って、本願発明と特開2002-167647号公報に開示された発明とは、技術思想が異なる。

【0027】

また本出願人は、 Li を用いた鋼中介在物の組成制御技術として、先に特許第2654099号や特開平2-15111号公報を提案している。このうち特許第2654099号は、「 Si 系脱酸剤とアルカリ金属化合物の混合物を使用することによって脱酸生成物をアルカリ金属含有組成にコントロールする」もので、アルカリ金属化合物としては、化学的ならびに熱的安定性の比較的高いケイ酸塩(Na_2SiO_3 、 K_2SiO_3)やフッ化物(LiF 、 NaF)の使用を推奨している。また上記特開平2-15111号公報では、「 Li 、 Na および K よりなる群から選択される1種または2種以上を10～1質量%含有すると共に(但し、全量合金化されているものとする)、 Si を60～99%含む精錬用脱酸材」を使用することによって介在物を変形容易なものに形態制御し、疲労特性を改善する技術を開示した。

【0028】

ところが本発明に至る経緯の中で行ったラボ実験によると、上記特許第2654099号に開示したケイ酸塩やフッ化物+ $\text{Fe} \cdot \text{Si}$ 合金添加では、所望量の Li が溶鋼中に歩留りにくく、その結果として、本発明で意図する介在物組成に制御し難い。

【0029】

また、特開平2-15111号公報に開示した10～1% $\text{Li} \cdot \text{Si}$ 合金は、前者に比べると溶鋼への歩留りは良好であったが、所定量の Li_2O を含む酸化物系介在物の全介在物に対する比率が少なく、本発明で意図する様な組成制御は行えなかった。しかも10～1% $\text{Li} \cdot \text{Si}$ 合金は、プリメルト法で製造する際の液相線温度が高いため Li が蒸発し易く、 Li 歩留りが悪いためコスト高になる。

【0030】

従って本発明で Li を活用するに当っては、 $\text{Li}-\text{Si}$ 系状態図の組成域でプリメルトが比較的容易であり、しかも、 Li が金属間化合物として存在するため Li 活量が低く、溶鋼に添加したときにも爆発的な蒸発ロスを起こさない様にするため、液相線が比較的低く、その組成域に Li 、 Si からなる金属間化合物が多数存在する組成として「 Li :11～50%、残部 Si と不可避不純物」のものを選択使用することが望ましい。この様な組成のプリメルト体を予め製造しておき、これを溶鋼に添加すれば、所定量の Li を鋼中に容易に歩留らせることができ、本発明で意図する所定の酸化物系介在物組成に制御することができる。また、上述した $\text{Li}-\text{Si}$ 合金「 Li :11～50%、残部 Si と不可避不純物」に、必要に応じて Ca 、 Mg 、 Na 、 K などを配合もしくはプリメルトしたものであっても良い。

【0031】

Li 、 Na 、 K 源としては、炭酸塩、すなわち Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 を使用し、これに Ca や Mg 合金を混合したものであっても所定の歩留りが得られるため、これらを用いても構わない。またスラグ中にこれらの酸化物を添加しておく歩留りは更に向上する。

【0032】

上記の様に本発明では、鋼中に含まれる酸化物系介在物の組成を適切に制御することにより該介在物を低融点・低粘性のものとし、熱延工程で微細化し得る様にする事で疲労特性や伸線加工性を高めたところに特徴を有するもので、鋼自体の成分組成は特に制限されないが、前述した酸化物系介在物の組成を満足させるには、鋼中のSi含量を0.1%以上、またLi, Na, K, Mg, Ca, Al含量をトータル（溶存濃度+介在物中の含量）で1~100ppmレベルに制御することが望ましい。

【0033】

また、本発明が意図する前掲の高張力鋼線や極細鋼線、高強度弁ばね等としての用途に適用するには、C:1.2%以下、Si:0.1~4%、Mn:0.1~2.0%、Al:0.005%以下となる鋼が好ましく、また必要により物性向上元素としてCr, Ni, V, Nb, Mo, W, Cu, Tiなどの1種以上を含むものであってもよく、残部はFeおよび不可避不純物であってもよい。これら追加の元素の好ましい含有率は、Cr:0.01~3.0%、Ni:0.05~1.0%、V:0.005~0.5%、Nb:0.005~0.10%、Mo:0.01~1%、W:0.01~1.0%、Cu:0.05~2%、Ti:0.005~0.06%である。

【0034】

なお、好ましいC含量を1.2%以下としたのは、高強度鋼線（C含量:約1.1%レベル）から極細軟鋼線材（C含量:約0.01%レベル）までの応用を意図したもので、1.2%を超える高炭素鋼になると過度に硬質化すると共に加工性も低下し、実用的でなくなるからである。尚、本発明の特徴が特に高強度鋼線を対象として有効に発揮されることを考慮すると、C含量の好ましい下限は0.2%、より好ましくは0.3%、更に好ましくは0.4%以上である。

【0035】

また前述した組成の酸化物系介在物を確保するには、鋼中のSi, Mn含量を各々0.1%以上とすべきであるが、これらの含有量が多過ぎると鋼が脆化してくるので、Siは4.0%以下に、Mnは2.0%以下に夫々抑えるのがよい。Alは、前述した如く酸化物系介在物の組成制御を行うため積極的に含有させることも可能であるが、多過ぎると硬質のアルミナ系介在物量が増大して清浄度の低下に繋がるので、0.005%以下に抑えるべきである。なおCaは溶鋼中に殆ど溶解せず、溶製時に殆ど全てが酸化物や硫化物な量としては殆ど無視できる。

【0036】

かくして得られる本発明の高清浄度鋼は、特に不純物として存在する酸化物系介在物が低融点・低粘性のものに組成制御されたもので、熱延工程で引き伸ばされて微細化されているので、これらが疲労破壊源や伸線加工時の折損源になることはなく、従ってこの清浄度鋼は卓越した伸線加工性と疲労特性を備えたものとなる。よってこの清浄度鋼は、高張力鋼線や極細鋼線、高強度弁ばね用鋼などとして幅広く有効に活用できる。

【実施例】

【0037】

以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも可能であり、それらは何れも本発明の技術的範囲に含まれる。

【0038】

実験例

実験は、90トンおよび250トン実機（又は実験室レベル）で行った。すなわち、実機では転炉で溶製した溶鋼を取鍋に出鋼し（実験室では、転炉から出鋼される溶鋼を模擬した500kgの溶鋼を溶製し）、各種のフラックスを添加して成分調整、電極加熱、アルゴンバブリングを実施し、スラグ精錬を実施した。なおスラグ精錬（溶鋼処理）では、処理中に、30%Li-70%Si、Ca-Siワイヤ、および Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 とCaワイヤ、Mgワイヤなどとの混合体などの添加も行った。精錬終了後、

該溶鋼を鑄造した（実験室では、実機と同等の冷却速度が得られる鑄型に鑄造した）。得られた鋼塊を鍛造し、熱間圧延して直径5.5 mmの鋼線材とした。また比較材として、同様のプロセスで従来品相当材を試作し評価した。また鋼成分としては、ばね鋼成分とスチールコード成分について実施した。

【0039】

評価は、各鋼線材におけるL断面の介在物の顕微鏡観察と組成調査を行うと共に、各鋼線材を酸溶解して硬質介在物の組成、個数、サイズを調査する一方、ばね用鋼については回転曲げ疲労試験、スチールコード用鋼については伸線試験による評価試験を行った。

【0040】

（鋼線材中の介在物）

長さ80 mmの鋼線材（直径5.5 mm）のL断面を研磨し、介在物の厚み、長さ、個数および介在物組成を求めた。

【0041】

（長さ20 μ m以上の硬質介在物個数）

対象となる熱延鋼線材1500 gを約100 g毎に切断し、表面のスケールを除去した後、約90℃の温硝酸溶液に入れて酸溶解する。この溶液を篩目20 μ mのフィルターで濾過し、濾紙上に抽出された介在物をEPMAで分析すると共に長さを測定することにより、最大長さが20 μ m以上となっている硬質介在物（酸化物系介在物、例えばアルミナ、ジルコニアなど）の個数を計測し、鋼50 gあたりの個数を算出した。

【0042】

（疲労強度）

各熱延鋼線材（直径5.5 mm）について、皮削り（SV）→低温焼鈍（LA）→冷間線引加工（直径4.0 mm）→オイルテンパー〔油焼入れと鉛浴（約450℃）焼戻し連続工程〕→簡易歪取焼鈍（ブルーイング：約400℃）→ショットピーニング→歪取焼鈍を行った後、試験材として直径4.0 mm×650 mmのワイヤを採取し、中村式回転曲げ試験機を用いて、公称応力880 MPa、回転数：4000～5000 rpm、中止回数：2×10⁷回で試験を行う。そして、破断したもののうち介在物折損したものについて、下記式により破断率を求めた。また、破断面に現れた介在物の組成をEPMAによって調べると共に、最大の介在物のサイズ（幅）を測定した。

$$\text{破断率} = \left[\frac{\text{介在物折損本数}}{\text{介在物折損} + \text{所定回数に達し中止した本数}} \right] \times 100 (\%)$$

【0043】

（伸線加工性）

伸線加工性の評価には試験伸線機を用いた。即ち、熱間圧延後の線材（直径5.5 mm）を直径2.5 mmまで1次伸線し、熱処理（空気パテンティング）した後、2次伸線して直径0.8 mmとする。引き続いて熱処理（鉛パテンティング）およびプラスめっきを施した後、直径0.15 mmまで湿式伸線し、鋼線10トン当りの断線回数に換算して評価した。また断線したものについては断面に現れた介在物について組成をEPMAによって調べると共に、最大の介在物のサイズ（幅）を測定した。

【0044】

（介在物組成分析）

介在物中のLi₂O濃度は従来のEPMAでは測定できないため、SIMSによる分析法を独自に開発し、下記の手順で測定した。

【0045】

(1) 1次標準試料

1) Li₂Oを除く介在物組成をカバーする範囲の合成酸化物と、これらにLi₂Oを加えた合成酸化物を多数作製し、それらのLi₂O濃度を化学分析によって定量分析し、標準試料を作製する。

【0046】

2) 作製した各合成酸化物のSiに対するLiの相対2次イオン強度を測定する。

【0047】

3) Si に対する Li の相対 2 次イオン強度と、上記 1) で化学分析した Li_2O 濃度の検量線を引く。

【0048】

(2) 2 次標準試料(測定環境補正用)

4) 測定時の環境補正用として、別途 Si ウェハ上 に Li をイオン注入した標準試料を作製し、Si に対する Li の相対 2 次イオン強度を測定し、上記 2) を実施する際に補正する。

【0049】

(3) 実際の測定

5) まず、鋼中介在物の CaO , MgO , Al_2O_3 , MnO , SiO_2 , Na_2O , K_2O などの各濃度を EDX, EPMA などによって分析する。

【0050】

6) 鋼中介在物の Si に対する Li の相対 2 次イオン強度を測定し、上記 3) で求めた検量線のうち上記 5) の分析結果に最も近い検量線を選択し、これにより Li_2O 濃度を求める。

【0051】

結果を、スチールコード用鋼線については表 1 に、ばね用鋼線については表 2 に一括して示す。

【0052】

【表 1】

表 1

符号	銅成分 (mass%)				介在物組成 (mass%)										Li添加方法		20 μm 以上の 硬質介在物個数 (個/50g-steel)	断線 回数 (回)	破断面 最大介在物 サイズ(μm)	
	C	Si	Mn	Al	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O	Na ₂ O+K ₂ O+Li ₂ O	Li ₂ O/SiO ₂	添加形態	添加時期					
1	0.72	0.21	0.52	0.003	39.8	39.3	2.1	18.1	0.0	0.0	0.7	0.7	0.018	Li ₂ CO ₃	処理中	0.20	10	22		
2	0.70	0.20	0.52	0.004	30.0	45.0	2.1	17.1	5.8	0.0	0.0	5.8	—			—	0.19	10	21	
3	0.73	0.20	0.49	0.003	35.5	32.3	2.8	23.0	0.0	6.4	0.0	6.4	—			—	0.21	11	20	
4	0.82	0.19	0.51	0.004	37.2	39.0	3.7	16.0	0.0	0.0	4.1	4.1	0.105	30wt%Li-70wt%Si合金	処理中	0.10	5	19		
5	0.81	0.21	0.50	0.003	20.8	41.9	2.1	15.6	3.4	4.1	12.1	19.6	0.289	30wt%Li-70wt%Si合金	処理中	0.09	2	17		
6	0.83	0.20	0.50	0.003	41.2	35.6	2.6	18.5	1.1	1.0	0.0	2.1	—	—	—	0.25	11	23		
7	0.72	0.18	0.49	0.003	29.0	45.0	19.0	3.0	0.0	1.0	3.0	4.0	0.067	30wt%Li-70wt%Si合金	処理中	0.16	6	20		
8	0.72	0.21	0.52	0.004	15.0	47.4	9.2	16.0	2.3	0.0	10.1	12.4	0.213	30wt%Li-70wt%Si合金	処理中	0.13	7	18		
9	0.72	0.19	0.51	0.003	33.8	39.9	2.5	23.0	0.8	0.0	0.0	0.8	—	—	—	0.26	13	26		
10	0.83	0.19	0.50	0.003	20.1	63.1	1.8	8.0	0.5	2.6	3.9	7.0	0.062	30wt%Li-70wt%Si合金	処理中	0.19	11	22		
11	0.84	0.21	0.50	0.003	25.0	38.3	14.8	14.7	4.2	3.0	0.0	7.2	—	—	—	0.18	10	24		
12	0.84	0.20	0.48	0.003	26.4	32.0	2.5	34.0	0.0	0.0	5.1	5.1	0.159	30wt%Li-70wt%Si合金	処理中	0.21	9	21		
13	0.84	0.20	0.50	0.003	31.9	45.0	2.1	20.1	0.0	0.9	0.0	0.9	—	—	—	0.26	13	27		
14	0.70	0.18	0.49	0.003	30.0	58.0	1.6	10.0	0.0	0.0	0.4	0.4	0.007	Li ₂ CO ₃	—	0.80	31	32		
15	0.73	0.20	0.51	0.003	25.0	39.0	1.0	14.0	0.0	0.0	21.0	21.0	0.538			30wt%Li-70wt%Si合金	処理中	0.55	28	41
16	0.73	0.21	0.50	0.004	55.2	25.0	2.2	16.6	1.0	0.0	0.0	1.0	—			—	—	0.67	35	45
17	0.74	0.20	0.50	0.003	14.0	61.0	2.5	21.3	0.0	1.2	0.0	1.2	—	—	—	0.45	40	36		
18	0.81	0.19	0.52	0.003	28.7	31.0	3.4	36.0	0.0	0.0	0.9	0.9	0.029	Li ₂ CO ₃	処理中	0.38	24	31		
19	0.83	0.20	0.49	0.004	11.0	50.7	20.5	16.2	0.6	0.0	1.0	1.6	0.020	Li ₂ CO ₃	処理中	0.54	46	37		
20	0.83	0.20	0.50	0.003	15.0	71.0	3.9	8.1	0.5	0.4	1.1	2.0	0.015	Li ₂ CO ₃	処理中	0.93	58	39		
21	0.83	0.19	0.51	0.004	45.0	18.0	2.6	33.4	0.0	0.4	0.6	1.0	0.033	Li ₂ CO ₃	処理中	0.41	22	32		

【0053】

【表 2】

表 2

符号	鋼成分 (mass%)						介在物組成 (mass%)										Li添加方法		破断率 (%)	破断 介在物	破断面 最大介在物 サイズ(μm)
	C	Si	Mn	Al	Cr	Ni	V	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O	Na ₂ O+K ₂ O+Li ₂ O	Li ₂ O/SiO ₂	添加形態	添加時期			
22	0.55	1.45	0.71	0.004	0.70	—	—	35.0	42.7	2.9	18.8	0.0	0.0	0.6	0.6	0.014	Li ₂ CO ₃	処理中	18	MgO-SiO ₂	25
23	0.55	1.46	0.70	0.005	0.69	—	—	28.9	44.8	7.2	18.9	2.2	0.0	0.0	2.2	—	—	—	12	MgO-SiO ₂	23
24	0.55	1.44	0.69	0.003	0.70	—	—	21.5	48.7	6.7	18.8	0.0	4.2	0.0	4.2	—	—	—	13	MgO-SiO ₂	24
25	0.58	1.46	0.70	0.003	0.71	0.25	0.1	35.2	40.5	2.7	18.0	0.0	1.0	2.6	3.6	0.064	Li ₂ CO ₃	処理中	0	—	0
26	0.58	1.45	0.70	0.004	0.70	0.25	0.1	25.6	41.5	17.3	10.2	1.2	0.0	4.2	5.4	0.101	Li ₂ CO ₃	処理中	0	—	0
27	0.60	1.46	0.70	0.005	0.70	0.25	0.1	22.4	37.8	2.4	33.8	0.0	0.0	3.6	3.6	0.095	Li ₂ CO ₃	処理中	8	Al ₂ O ₃ /77	16
28	0.63	1.45	0.65	0.003	0.65	—	0.09	21.2	40.2	2.5	28.6	2.1	1.5	3.9	7.5	0.097	Li ₂ CO ₃	処理中	0	—	0
29	0.65	1.45	0.65	0.004	0.65	—	0.09	36.3	46.0	5.6	4.9	0.0	0.0	7.2	7.2	0.157	30wt%Li-70wt%Si合金	処理中	3	CaO-SiO ₂	13
30	0.60	2.00	0.89	0.005	0.90	0.25	0.1	18.0	69.8	2.8	7.2	0.0	0.0	2.2	2.2	0.032	Li ₂ CO ₃	処理中	18	SiO ₂ /77	25
31	0.61	2.01	0.90	0.005	0.90	0.25	0.1	15.1	45.0	2.2	19.5	0.0	0.0	18.2	18.2	0.404	30wt%Li-70wt%Si合金	処理中	5	Al ₂ O ₃ /77	16
32	0.55	1.44	0.69	0.003	0.70	—	—	21.5	60.3	2.9	13.2	0.0	0.0	2.1	2.1	0.035	Li ₂ CO ₃	処理中	0	MgO-SiO ₂	18
33	0.58	1.46	0.70	0.003	0.71	0.25	0.1	20.3	65.2	2.4	10.2	0.0	0.0	1.9	1.9	0.029	Li ₂ CO ₃	処理中	3	MgO-SiO ₂	19
34	0.63	1.45	0.65	0.003	0.65	—	0.09	20.2	63.8	2.9	7.2	0.0	0.0	5.9	5.9	0.092	30wt%Li-70wt%Si合金	処理中	0	MgO-SiO ₂	16
35	0.60	2.00	0.89	0.005	0.90	0.25	0.1	19.0	62.5	2.8	9.2	0.0	0.0	6.5	6.5	0.104	30wt%Li-70wt%Si合金	処理中	0	MgO-SiO ₂	0
36	0.56	1.45	0.71	0.003	0.71	—	—	19.2	64.8	2.4	13.2	0.0	0.0	0.4	0.4	0.006	Li ₂ CO ₃	処理中	35	SiO ₂ /77	32
37	0.55	1.46	0.73	0.004	0.70	—	—	20.9	43.1	2.5	12.3	0.0	0.0	21.2	21.2	0.492	30wt%Li-70wt%Si合金	処理中	75	耐火物系	48
38	0.55	1.46	0.68	0.005	0.70	—	—	15.0	45.0	2.3	16.2	2.5	1.2	17.8	21.5	0.396	30wt%Li-70wt%Si合金	処理中	89	耐火物系	67
39	0.58	1.45	0.71	0.003	0.68	0.25	0.1	55.9	32.6	2.1	8.4	0.0	0.0	1.0	1.0	0.031	Li ₂ CO ₃	処理中	35	CaO/77	35
40	0.58	1.46	0.71	0.004	0.70	0.25	0.1	14.0	62.3	1.9	21.0	0.0	0.0	0.8	0.8	0.013	Li ₂ CO ₃	処理中	46	SiO ₂ /77	43
41	0.55	1.46	0.71	0.003	0.70	—	—	22.4	39.7	1.7	35.1	0.0	0.0	1.1	1.1	0.028	Li ₂ CO ₃	処理中	36	Al ₂ O ₃ /77	30
42	0.63	1.45	0.65	0.003	0.65	—	0.09	29.2	30.0	1.5	38.0	0.0	0.0	1.3	1.3	0.043	Li ₂ CO ₃	処理中	35	Al ₂ O ₃ /77	34
43	0.65	1.45	0.65	0.004	0.65	—	0.09	16.4	53.1	20.1	9.3	0.0	0.0	1.1	1.1	0.021	Li ₂ CO ₃	処理中	51	MgO-SiO ₂	32
44	0.61	2.01	0.80	0.005	0.90	0.25	0.1	16.0	71.8	2.7	8.6	0.0	0.0	0.9	0.9	0.013	Li ₂ CO ₃	処理中	66	SiO ₂ /77	45
45	0.60	2.00	0.89	0.005	0.90	0.25	0.1	53.5	18.9	2.9	23.7	0.0	0.0	1.0	1.0	0.053	Li ₂ CO ₃	処理中	38	CaO/77	48

【0054】

表1, 2より次の様に考えることができる。

【0055】

表1はスチールコード用鋼線を対象とする例であり、符号1～13は本発明の規定要件を満たしているため、 $20\mu\text{m}$ 以上の粗大な硬質介在物の個数が少なく、かつ最大介在物サイズも相対的に小さく、伸線加工時の断線回数は少ない。そしてこの表から判断すると、特に $20\mu\text{m}$ 以上の粗大な硬質介在物の個数が鋼材50g当り0.3個以下であるものは、明らかに断線回数が減少している。

【0056】

これらに対し、符号14～21は本発明で定める要件のいずれかを欠く比較例であり、断線回数が何れも鋼線10トン当りに換算すると20回を超えており、また、 $20\mu\text{m}$ 以上の粗大な硬質介在物の個数も、鋼材50g当り0.4個を超えている。

【0057】

図1～3は、上記表1の結果から、断線回数と $20\mu\text{m}$ 以上の硬質介在物個数の関係（図1）、断線回数と破断面最大介在物サイズとの関係（図2）、破断面最大介在物サイズと $20\mu\text{m}$ 以上の硬質介在物個数の関係（図3）をそれぞれ整理して示したグラフであり、これらの図からは概略次の傾向を確認できる。

【0058】

図1より、 $20\mu\text{m}$ 以上の硬質介在物個数を鋼50g当り約0.4個程度以下に抑えれば、断線回数を鋼線10トン当り20回未満に抑えることができ、更には、 $20\mu\text{m}$ 以上の硬質介在物個数を鋼50g当り約0.25個程度以下に抑えれば、断線回数を鋼線10トン当り10回以下に抑えることができる。

【0059】

図2からは、破断面最大介在物サイズを $30\mu\text{m}$ レベル以下に抑えれば、断線回数を鋼線10トン当り10回以下に抑えることができる。

【0060】

図3からは、介在物組成を適正に制御することによって硬質介在物の個数を少なくすれば、破断面最大介在物サイズも小さくなる傾向がみられる。

【0061】

また図4は、上記表1の結果から、 $\text{Li}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比と $20\mu\text{m}$ 以上の硬質介在物個数の関係を整理したグラフである。このグラフから $\text{Li}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比を最適な範囲とすると、硬質介在物個数の抑制が容易となることがわかる。

【0062】

また表2は、ばね用鋼線を対象とする例であり、符号22～35は本発明の規定要件を満たしているため相対的に破断率が小さく、最大破断介在物サイズも小さい。これらに対し符号36～45は、本発明で定める何れかの規定要件を外れる比較例であり、相対的に破断率が高く、最大破断介在物サイズも大きい。

【0063】

図5は、上記表2の結果を、破断率と最大破断介在物サイズの関係として整理したグラフであり、この図からは、介在物組成を制御することで最大介在物サイズを $30\mu\text{m}$ レベル以下に抑えることができれば、破断率は20レベル以下に抑えられることが分る。また図6は、介在物組成中に占める Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O の合計含有率と最大破断介在物サイズの関係として整理したグラフであり、このグラフからは、介在物中の Li_2O 、 Na_2O および K_2O の合計含有率を0.5～20%の範囲に制御すれば、最大破断介在物サイズは小さくなることを確認できる。

【0064】

図7は、上記表2の結果から、 $\text{Li}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比と破断面最大介在物サイズとの関係を整理したグラフである。このグラフから $\text{Li}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比を適正な範囲とすると、介在物の微細化が容易となることがわかる。

【図面の簡単な説明】

【0065】

【図 1】 スチールコード用鋼の実験で得た、 $20\mu\text{m}$ 以上の硬質介在物の個数と断線回数の関係を示すグラフである。

【図 2】 スチールコード用鋼の実験で得た、破断面最大介在物サイズと断線回数の関係を示すグラフである。

【図 3】 スチールコード用鋼の実験で得た、破断面最大介在物サイズと $20\mu\text{m}$ 以上の硬質介在物個数の関係を示すグラフである。

【図 4】 スチールコード用鋼の実験で得た、 $\text{Li}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比と $20\mu\text{m}$ 以上の硬質介在物個数の関係を示すグラフである。

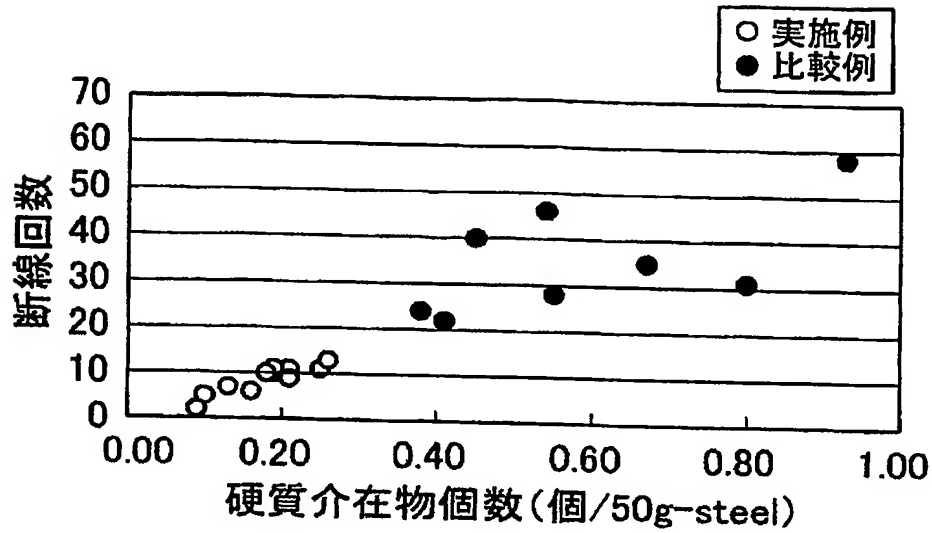
【図 5】 ばね用鋼の実験で得た、破断面最大介在物サイズと破断率の関係を示すグラフである。

【図 6】 ばね用鋼の実験で得た、酸化物系介在物中の Li_2O 、 Na_2O および K_2O の合計含有率と破断面最大介在物サイズの関係を示すグラフである。

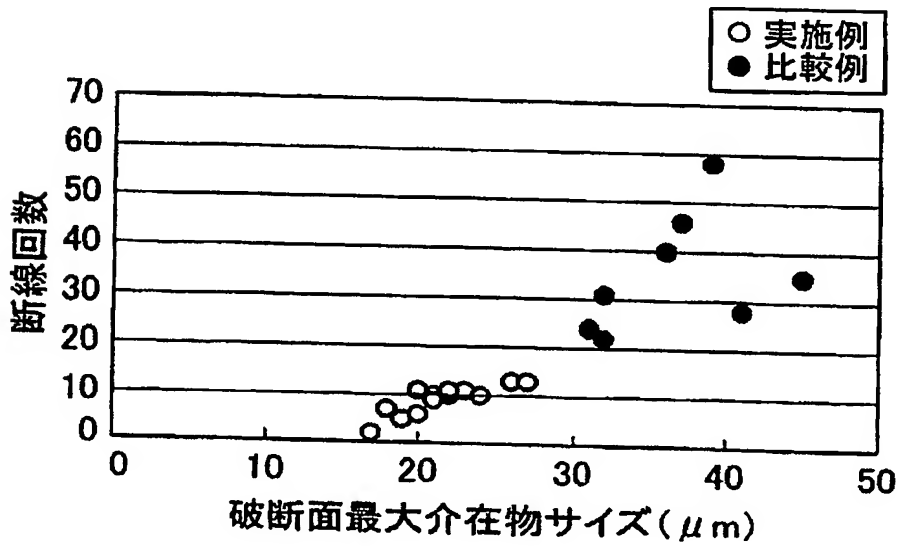
【図 7】 ばね用鋼の実験で得た、 $\text{Li}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比と破断面最大介在物サイズの関係を示すグラフである。

【書類名】図面

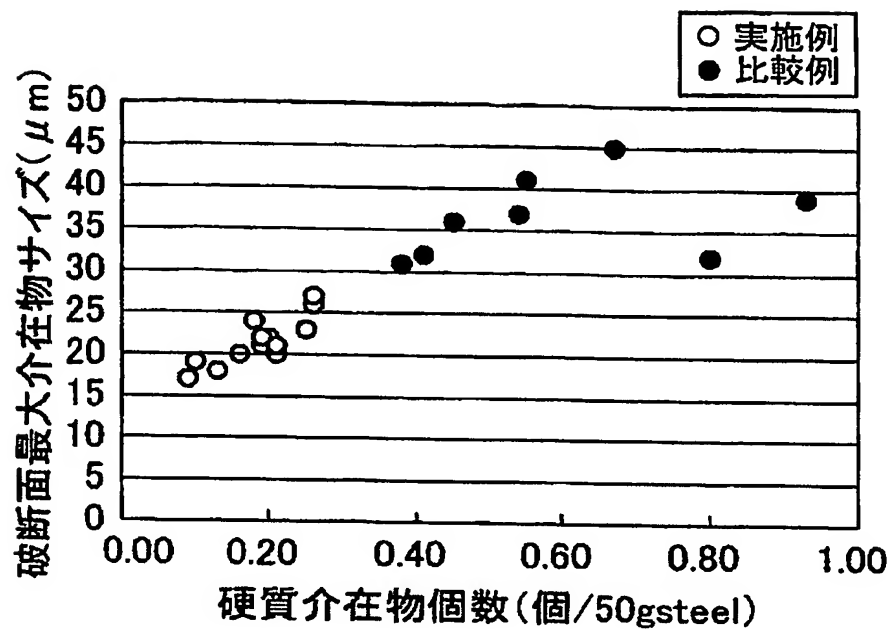
【図 1】



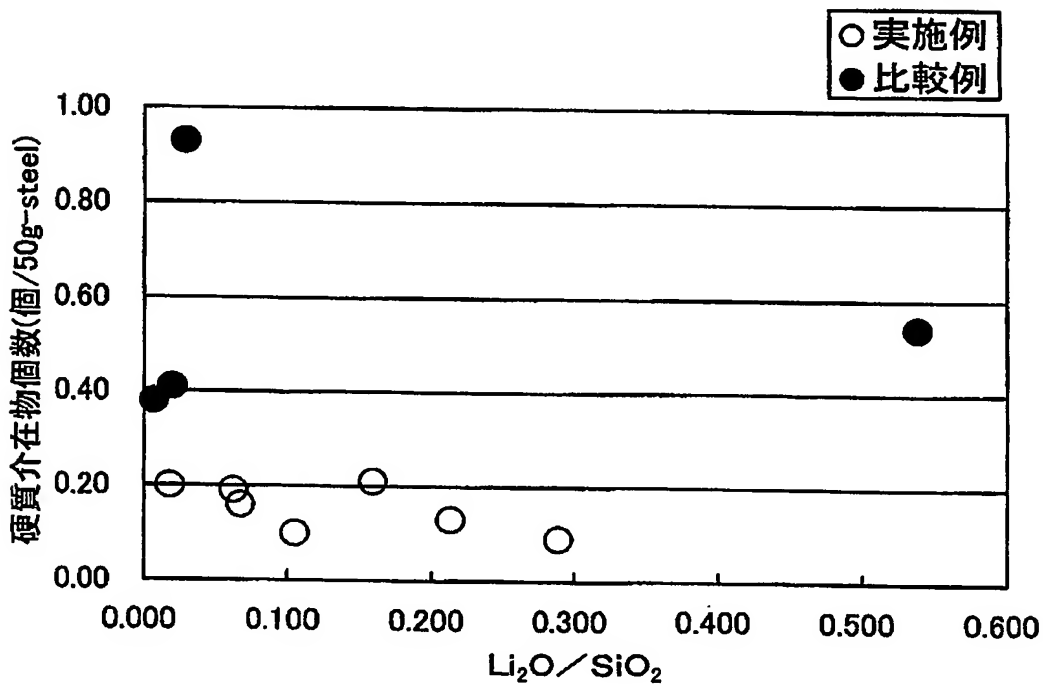
【図 2】



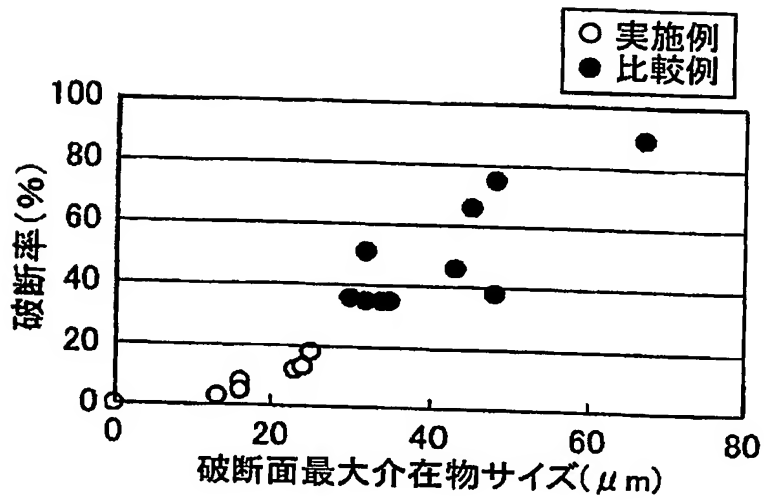
【図 3】



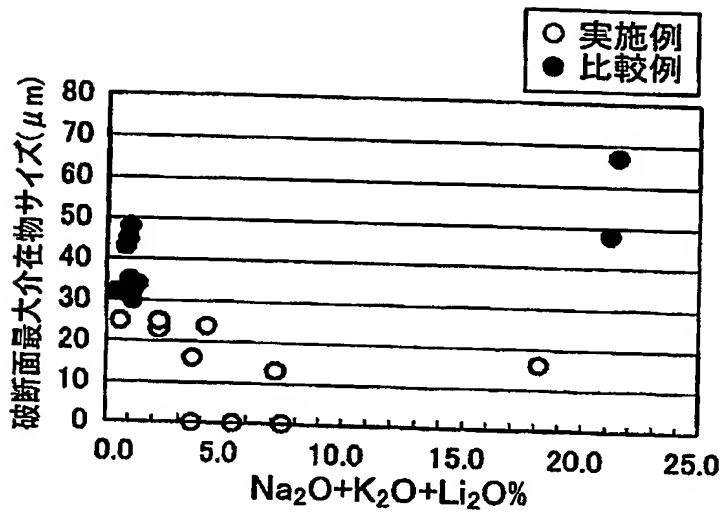
【図 4】



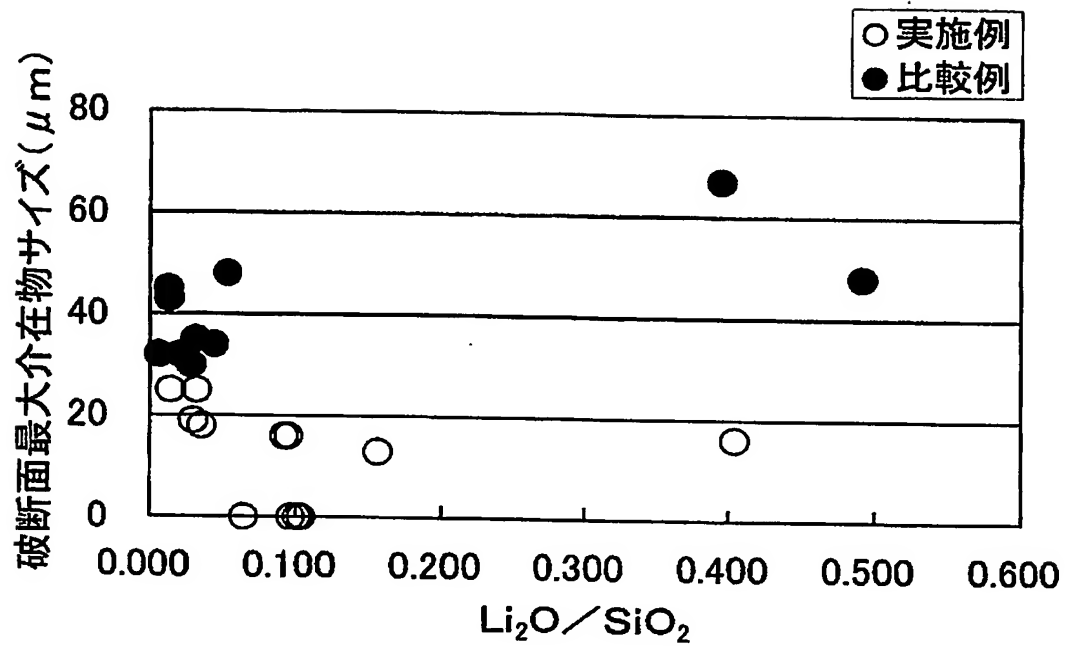
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 弁ばねや懸架ばね、極細鋼線などを対象とし、鋼中の酸化物系介在物を制御することにより、冷間加工性や疲労特性において従来材を凌駕する性能を発揮する高清浄度鋼を提供すること。

【解決手段】 鋼中に存在する酸化物系介在物が、 CaO ：15～55%（質量%を意味する、以下同じ）、 SiO_2 ：20～70%、 Al_2O_3 ：35%以下、 MgO ：20%以下であり、且つ、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O の1種以上：0.5～20%を含有する疲労強度および冷間加工性に優れた高清浄度鋼を開示する。

特願 2004-014693

出願人履歴情報

識別番号

[000001199]

1. 変更年月日

2002年 3月 6日

[変更理由]

住所変更

住 所

兵庫県神戸市中央区脇浜町二丁目10番26号

氏 名

株式会社神戸製鋼所

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018920

International filing date: 17 December 2004 (17.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-014693
Filing date: 22 January 2004 (22.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 10 March 2005 (10.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.